

DERWENT-ACC- 1978-55260A

NO:

DERWENT- 197831

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Recovery of bromine and platinum and other noble metals - and radioactive isotopes, from the ash of tropical fruits

INVENTOR: BUMBALEK, A

PATENT-ASSIGNEE: BUMBALEK A[BUMBI]

PRIORITY-DATA: 1977DE-2702638 (January 22, 1977) , 1975DE-0540212 (June 13, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 2702638 A	July 27, 1978	N/A	000	N/A
DE 2702638 C	August 8, 1985	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C01B007/10, C22B001/00 , C22B011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2702638A

BASIC-ABSTRACT:

This is an addn. to 1540212 which described a process for winning Au, Pa, Re, Rh, the lanthanides, and natural radioactive isotopes e.g. U, Th, Ra, for the nuclear-, chemical-, and noble metal- industries, starting from the flesh and/or the peel of tropical fruits.

The novelty in the present invention is that bromine and platinum are also recovered, where the flesh and/or peel of tropical fruits, esp. bananas, is crushed, and then roasted at 820-840 degrees C. in an oxidising atmos. without forming carbon, to form a mineral ash which is digested and treated in a conventional manner.

In addn. to the winning of metals described in the main patent, Pt and Br can be recovered in an economic way. The recovery of both the Pt and the Br is less trouble and more economic than their winning from minerals, ores etc.

TITLE-TERMS: RECOVER BROMINE PLATINUM NOBLE METAL RADIOACTIVE ISOTOPE ASH TROPICAL FRUIT

DERWENT-CLASS: E36 K05 M25

CPI-CODES: E31-B02; K05-B04A; M25-A02; M25-G20;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code C810 C100 C035 N020 N000 Q444 Q469 M720 M411 M902

51

Int. Cl. 2:

13 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

C 22 B 1/00

C 01 B 7/10

DE 27 02 638 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 02 638

20

Aktenzeichen: P 27 02 638.6

22

Anmeldetag: 22. 1. 77

23

Offenlegungstag: 27. 7. 78

41

Unionspriorität:

50 53 51

—

50

Bezeichnung: Verfahren zum Gewinnen der Elemente Brom und Platin

51

Zusatz zu: P 25 40 212.4

71

Anmelder: Bumbalek, Alois, Dipl.-Ing. Dipl.-Chem., 3000 Hannover

72

Erfinder: gleich Anmelder

DE 27 02 638 A 1

2702638

P A T E N T A N S P R U C H

Verfahren zum Gewinnen der Elemente Brom und Platin nach Patent (P 25 40 212.4-24), dadurch gekennzeichnet, daß man das Fleisch und/oder die Schalen von Südfrüchten, insbesondere von Bananen, zerkleinert, anschließend bei einer Temperatur von 820 bis 840°C in einer Oxydationsatmosphäre und unter Ausschluß der Entstehung von Kohlenstoff verbrennt und das mineralisierte Verbrennungsprodukt in an sich bekannter Weise aufschließt.

809830/0295

ORIGINAL INSPECTED

P A T E N T A N W A L T E

2702638

R. SPLANEMANN DR. B. REITZNER
DIPL-ING. DIPL-CHEM.

J. RICHTER F. WERDERMANN
DIPL-ING. DIPL-ING.

M O N C H E N

H A M B U R G

2000 HAMBURG 36 18.1.1977

NEUER WALL 10

TEL. (040) 34 00 45

34 00 58

TELEGRAMME:

INVENTIUS HAMBURG

UNSERE AKTE: 1304-IZ-3106

IHR ZEICHEN: Zusatz -

Patentanmeldung

Dipl.-Chem. Dipl.-Ing. Alois Bumbalek,

3000 Hannover

Verfahren zum Gewinnen der Elemente

Brom und Platin

Zusatz zu Patent (P 25 40 212.4-24)

Das Hauptpatent (P 25 40 212.4-24) betrifft ein Verfahren zum Gewinnen der Elemente Gold, Protaktinium, Rhenium, Rhodium, der Lanthanoiden und von natürlichen radioaktiven Isotopen, wie Uran, Thorium und Radium, für die Nuklear-, ch mische und Edelmetall-Industrie. Dieses Verfahren besteht darin, daß man das Fleisch und/oder die Schalen von Südfrüch-

809830 / 0295

ten, insbesondere von Bananen, zerkleinert, anschließend bei einer Temperatur von 820 bis 840°C in einer Oxydationsatmosphäre und unter Ausschluß der Entstehung von Kohlenstoff verbrennt und das mineralisierte Verbrennungsprodukt in an sich bekannter Weise aufschließt.

Die Herstellung von Gold, Protaktinium, Rhenium, Rhodium, der Lanthanoiden, und von natürlichen radioaktiven Isotopen, wie Uran, Thorium und Radium, durch Aufbereitung der entsprechenden Erze umfaßt mehrstufige, mechanische und chemische Verfahren, die eine Zerkleinerung, Waschen, Sedimentation, Flotation und chemische Aufbereitung bzw. Reinstdarstellung mit einschließen, wodurch die Herstellung mit hohen Kosten und Investitionen verbunden ist.

Bekannt ist die Gewinnung von Platin aus einer Platin und Tonerde enthaltenden Substanz mit kohlenstoffhaltigen Einlagerungen durch Calzinierung der Substanz bei 371 bis 871°C in Gegenwart von Luft, um den Kohlenstoff zu verbrennen. Das calzinierte Produkt wird dann bei 93 bis 871°C mittels gasförmigen AlCl₃ behandelt, wobei ein wesentlicher Teil des Platins entfernt wird. Das gasförmige Produkt wird mit Wasser ausgewaschen, wobei eine wäßrige Lösung einer Platin-Verbindung und AlCl₃ anfällt. Das Ausfällen des Platins erfolgt durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit einem Reduktionsmittel.

Ein d rartiges Aufbereiten kohlenstoffhaltig r Verbindungen ist

aufwendig und führt oftmals bei den angegebenen Temperaturen zur Bildung von Verbindungen, die nur mit hohem technischen und wirtschaftlichen Aufwand aufschließbar sind. Die Anwendung von höheren Temperaturen dagegen führt bei Anwesenheit von Kohlenstoff zur Bildung von Metallicarbiden, die ebenfalls nur mit hohem technischen und wirtschaftlichen Aufwand aufschließbar sind.

Es hat sich jedoch überraschend gezeigt, daß durch die enzymatische Reaktion der Wurzeln von Südfrüchten eine erhöhte Zugänglichkeit neben schwerlöslichen Verbindungen von Gold, Protaktinium, Rhenium, Rhodium u.dgl. auch von Brom und Platin für das pflanzliche Gewebe gegeben ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, in einem wirtschaftlichen Verfahren die Elemente Brom und Platin herzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur Gewinnung dieser Elemente vorgeschlagen, bei dem man das Fleisch und/oder die Schalen von Südfrüchten, insbesondere von Bananen, zerkleinert, anschließend bei einer Temperatur von 820 bis 840°C in einer Oxydationsatmosphäre und unter Ausschluß der Entstehung von Kohlenstoff verbrennt und das mineralisierte Verbrennungsprodukt in an sich bekannter Weise aufschließt.

Bei den bei diesem Verfahren angewandten Temperaturen wird die Bildung schwer aufbereitbarer Carbide vermieden. Nach

dem Verfahren lassen sich aus 1000 g getrockneten Schalen ohne oder mit Fruchtfleisch 50 g bis 70 g reine Asche gewinnen. Ausgangsstoffe des Verfahrens können das Fleisch und/oder die Schalen von getrockneten oder rohen Süßfrüchten sein. Mit diesem Verfahren lassen sich z.B. 160- bis 180mal mehr Radium und 10- bis 15mal mehr Thorium gewinnen, als dies aus Uranerzen, Monacit oder anderen Mineralien möglich ist. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß die Elemente bzw. ihre Oxide bzw. Bromide in den Süßfrüchten und insbesondere in Bananen in freier Form vorliegen und vom Kristallgitter des SiO_2 getrennt sind, wodurch die Trennung der einzelnen Elemente vereinfacht wird, so daß das Verfahren wirtschaftlich durchführbar ist.

Man hat festgestellt, daß wichtige Mineralelemente, wie Calcium, Kalium, Magnesium, Eisen und Natrium durch natürliche radioaktive Isotopen, z.B. aus der Uran-Zerfallsreihe: U^{238} , Pa^{234} , Th^{230} , Ra^{226} bis Pb^{214} , der Thorium-Zerfallsreihe: Th^{232} , Ac^{228} , Ra^{224} bis Pb^{208} und der Actinium-Zerfallsreihe: U^{235} , Pa^{231} , Th^{227} , Ra^{223} bis Pb^{207} und durch weitere stabile nichtradioaktive Elemente Pa^{231} , Au^{197} , Re^{186} , Rh^{103} , Ag^{108} , Lanthanoiden u.a. ersetzt werden. Diese Möglichkeit eines Eratzes steigt sehr mit dem Mangel an Calcium, Kalium, Magnesium, Eisen und Natrium im Boden. Die Süßfrüchte, wie z.B. Bananen und Zitruspflanzen, reagieren sehr empfindlich auf die Bodenverhältnisse und ihre Zusammensetzung von wichtigen Mineralien. Es wurde festgestellt, daß die Pflanzen von Süßfrüchten für ihre Gewebe aus dem Boden neben den wichtigen Elementen

Ca, K, Mg, F, Na auch Brom bzw. Bromid enthalten, die vorhanden sind, und wenn ein Mangel an diesen Elementen eintritt, dann ersetzen die Pflanzen der Südfrüchte diesen Mangel durch andere Elemente, die sich im Boden befinden.

Aufgrund von Analysen von zwei Sorten von Bananen auf vier wichtige Elemente wurde ein Unterschied zwischen der Zusammensetzung von Bananen, die auf gutem Boden eingepflanzt waren und von auf mangelhaftem Boden gepflanzten Bananen festgestellt:

Sorte 1

Bananen aus guten Bodenverhältnissen:

Auf 100 g Rohmaterial wurde nachstehende Zusammensetzung festgestellt:

Ca.....1,3-1,5 mg
K.....6,0-10,0 mg
Fe.....0,05-0,1 mg
Na.....0,4-2,0 mg

Sorte 2

Bananen aus mangelhaften Bodenverhältnissen:

809830/0295

Auf 100 g Rohmaterial wurde nachstehende Zusammensetzung festgestellt:

Ca.....0,004-0,008 mg
K.....0,002-0,005 mg
Fe.....0,0002-0,0004 mg
Na.....0,0001-0,008 mg

Es ist bekannt, daß der Ersatz bzw. Austausch von Elementen, wie Ca, K, Mg, Fe, Na u.a. in verschiedenen Mineralstoffen von den Ionenradien und ihren Unterschieden abhängig ist. Dies hat sich auch bestätigt bei der Entdeckung von natürlichen radioaktiven Isotopen und stabilen Elementen in der Asche von Südfrüchten.

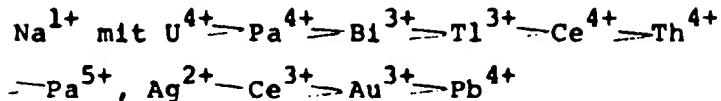
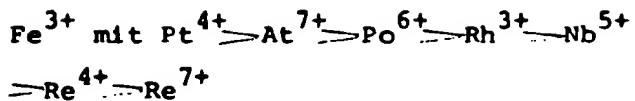
Der Mangel an wichtigen Elementen, wie Ca, K, Mg, Fe, Na u.a. wird nach dieser Reihenfolge mit anderen Elementen verglichen.

Ca²⁺ mit Pa⁴⁺ > U⁴⁺ > Th⁴⁺ > Bi³⁺ > Tl³⁺ > Ce⁴⁺
> Ce³⁺ > Pa₁⁺ > Ag²⁺ > Pa³⁺ > Au³⁺ > La³⁺ > Pb⁴⁺

K¹⁺ mit Au¹⁺ > Ag¹⁺ > Ra²⁺ > Pb²⁺ > Tl¹⁺ > La³⁺ > Pa³⁺

Mg²⁺ mit U⁶⁺, Pt²⁺ > Bi⁵⁺, Nb⁴⁺ > Pb⁴⁺, Re⁴⁺
> Au³⁺ > Nb⁵⁺ > Rh³⁺ > Pa⁵⁺, Ag²⁺, Po⁶⁺

Fe²⁺ mit Nb⁴⁺ > Re⁴⁺ > Nb⁵⁺ > Pt²⁺ > Rh³⁺ > Po⁶⁺
> Pt⁴⁺ > Au³⁺



Hier von ausgehend basiert die Erfindung auf der Feststellung, daß die Pflanzen von Südfrüchten die Elemente wie Kalzium und Natrium hauptsächlich durch natürliche radioaktive Isotopen und die restlichen Elemente, wie Kalium, Magnesium und Eisen mehr durch stabile Isotopen ersetzen und daß die Pflanzen von Südfrüchten die Fähigkeit besitzen, manche natürliche radioaktive Isotopen, wie Ra^{223} , Ra^{224} , Ra^{226} und Th^{230} in ihrem Gewebe mehr zu konzentrieren als andere Isotopen. Analysen der Südfrüchte aus verschiedenen Ländern und Kontinenten bestätigen diese verschiedenartige Zusammensetzung.

Wesentlich ist jedoch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß die Asche aus trockenen oder rohen Früchten mit und ohne Schalen durch Verbrennung bei Temperaturen zwischen 820 und 840°C erhalten wird.

Das Verbrennungsprodukt, die Asche, enthält nach dem Verfahren keinen Kohlenstoff. Die erhaltene Asche wird in Mühlen auf eine Korngröße unter 40μ gemahlen und für weitere chemische Bearbeitung in trockenem Zustand egalisiert.

Die Farben der erhaltenen Asche weisen bereits auf verschiedene

809830/0295

chemische Zusammensetzungen hin, was durch qualitative und quantitative Analysen feststellbar ist. Die Farben der Aschen sind Blau, Grünblau, Violettblau oder Gelb. Einzelne Elemente (nicht-radioaktive) sind mit Hilfe der Aktivationsanalyse, d.h. mit n,y Reaktion im Nuklearreaktor bei Neutronenfluß $1,1 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2$. sec mit Bestrahlungszeit 15 Min. in 25 und 100 mg Asche festgestellt worden.

In der Asche, die im Kernreaktor mit Neutronen bestrahlt worden ist, enthaltene nichtradioaktive Elemente, wie Au^{197} , Ps^{231} , Rh^{103} , Re^{186} bilden nach Neutronenbestrahlung radioaktive Isotopen, wie Au^{198} , Pa^{232} , Rh^{104} , Re^{187} , die mit Hilfe eines Ge-Li-Zählers auf dem Vielkanalanalysator identifiziert und analysiert werden können.

Nach dieser Methode wurde in 1000 g Asche von Bananen aus verschiedenen Ursprungsländern die nachstehende Menge von Elementen festgestellt:

Platin.....	1,5-16 g
Gold.....	0,01-0,1 g
Rhenium.....	5,00-20,0 g
Rhodium.....	2,00-8,0 g
Protaktinium.....	0,6-1,5 g

Die natürlichen radioaktiven Isotopen aus Uran-, Thorium- und Aktinium-Zerfallsreihen wurden in der Asche nach der gleichen Methode bei 100 mg Material identifiziert und analysiert.

809830/0295

Auf 1000 g Asche aus Bananen aus Ecuador und Honduras wurde die nachstehende Menge von Uran und Thorium festgestellt:

0,34-0,72 μ Ci U^{238} = 1,02-2,10 g
0,90-1,50 μ Ci Th^{232} = 2,70-4,50 g
0,12-0,26 μ Ci U^{235} = 0,36-0,78 g

Es ist bekannt, daß in der Natur bei Mineralien auf 1 g U^{238} ungefähr 0,3 μ g Ra^{226} oder 17,6 μ g Th^{230} fallen. In der Asche aus Bananen werden jedoch andere Verhältnisse zwischen U^{238} und Ra^{226} oder Th^{230} erhalten.

auf 1 g U^{238} fällt mehr als 50 μ g Ra^{226}
fällt mehr als 200 μ g Th^{230} .

Mit chemischen analytischen Methoden wurden weitere stabile Elemente in 1000 g Asche festgestellt:

Eisen.....0,3-0,5 g
Kupfer.....0,06-0,08 g
Mangan.....0,02-0,05 g
Kobalt.....0,04-0,09 g
Titan.....0,5-0,9 g
Aluminium.....1,5-2,1 g
Magnesium.....2,0-3,0 g
Kalzium.....3,0-5,0 g
Kalium.....2,5-3,5 g
Natrium.....0,2-0,3 g

809830/0295

Brom wurde als Bromid in einer Menge von 0,35-0,65% b zogen auf 1000 g Asche erhalten, wobei eine Gewinnung von Brom auch aus entstandenen Metall-Brom-Verbindungen möglich ist.

Die Menge an Silizium bewegt sich zwischen 850 und 950 g.

Die Aufbereitung der in der erhaltenen Asche enthaltenen Elemente erfolgt in an sich bekannter Weise mittels chemischer Verfahren. So kann das Gold aus der Asche durch Behandeln mit Chlorgas und Überführung in das Goldchlorid mit anschließenden Ausfällen des Goldes aus der Lösung oder über die Cyanidlaugung erhalten werden, während das Protaktinium über die Pentahalogenide und das Rhenium über das Kaliumperrhenat und das Rhodium durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat zur Überführung in das lösliche Sulfat, und das Thorium durch Reduktion von Thoriumdioxid und das Radium über das Azid und anschließende thermische Zersetzung erhalten werden. Einige Elemente bzw. Verbindungen können sehr leicht nur mit destilliertem Wasser ausgewaschen, rekristallisiert und isoliert werden.

Die Aufbereitung des in der erhaltenen Asche enthaltenen Platin, das als Oxid vorliegt, erfolgt durch Reduktion zum Metall.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Isolierung und Gewinnung von Platin neben den Elementen, wie Gold, Protaktinium, Rhenium, Rhodium, Lanthanoiden und auch die Gewinnung von Brom wirtschaftlicher und müheloser als z.B. die Gewinnung von Platin aus Mineralien oder Eisen, was auch für das Brom zutrifft.